

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭55-106271

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 D 5/10  
1/02  
5/02

識別記号

庁内整理番号  
7167-4 J  
7016-4 J  
7167-4 J

⑬ 公開 昭和56年(1980)8月14日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 水系無機質ジソクリツチプライマー

⑮ 特 願 昭54-13330

⑯ 出 願 昭54(1979)2月9日

⑰ 発 明 者 佐野俊一

宝塚市小林4丁目3番55号402

⑱ 発 明 者 土井浩

宝塚市逆瀬台1丁目10番1号406

⑲ 発 明 者 尾川宜之

横浜市瀬谷区宮沢町1058

⑳ 発 明 者 浜田外次郎

横浜市旭区鶴ヶ峯本町981

㉑ 出 願 人 日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

㉒ 出 願 人 日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

明 細 書

1. 発明の名称

水系無機質ジソクリツチプライマー

2. 特許請求の範囲

一般式  $M:O + mSiO_2 + nH_2O$

ただし、Mは元素周期表第ⅠA族に属するアルカリ金属、mは正数、nは0または正数を示す。

で示されるアルカリ硫酸塩の水溶液と合成樹脂エマルジョンとを、固形分比1:1.0:0.1~0.5の割合で配合した顔色剤に亜鉛素を配合して成る水系無機質ジソクリツチプライマー

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式  $M:O + mSiO_2 + nH_2O$  で示されるアルカリ硫酸塩の水溶液と合成樹脂エマルジョンより成る顔色剤に、亜鉛素を添加した防食性、耐溶性、耐熱性に優れた水系無機質ジソクリツチプライマーに関する。

アルカリ硫酸塩を顔色剤とする無機質ジソクリ

ツチプライマーは防食性の優れたプライマーとして、船舶や海上構造物およびタンク、プラント、パイプラインなどの陸上構造物に広く使用されている。しかし、シロッププライマー（一次防蝕塗料）として用いた場合、耐溶性、耐熱性、耐熱性は良好であるが、

(1) 付着性が悪いため、被塗面を完全に被覆しておく必要がある。

(2) 亜鉛素含量が多いため作業性が悪く、ライン塗布に不適である。

(3) 塗膜の可塑性が乏しい。

(4) 塗り重ねの場合、上塗塗料の選択性がある。

(5) 溶解、溶解等の熱加工時に有害な亜鉛化合物の発生が多い。

等の欠点があるため、あまり使用されなかつた。

しかしながら低成長経済が発達した現在、これに対応として進められている合理化、省力化の一環として、溶接の自動化、組立加工等の省力化（二次省力化）の推進を進めるについては、この無機質ジソクリツチプライマーの持つ防食性、

BEST AVAILABLE COPY

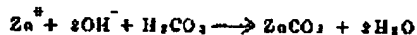
耐蝕性、耐熱性の良さを見過すことはできない。

本発明は以上の点に鑑み、鋭意研究した結果、アルカリ硫酸塩をアクリルエマルションの知基合成樹脂エマルションによつて変性することにより、上記無機質ジシランクワプライマーの欠点を解消し、さらに水質とすることにより耐腐蝕、大気汚染の防止ならびに安全、衛生面の改善を計つたものであつて、合成樹脂エマルションの添加により塗膜が有機的性質を保有するため、鋼板への付着性、可塑性、塗り重ね性を改善し、さらに、亜鉛末配合量の検討ならびに亜鉛末代替原料の配合により、亜鉛の活性を相対的に減少して上塗塗料の塗り重ね性を向上すると共に亜鉛ヒューム発生の問題、作業性不良の問題を解決した。

以下本発明をさらに詳述する。

アルカリ硫酸塩は、一般式  $M_2O \cdot nSiO_2 \cdot nH_2O$  (ただし、Mは元素周期律表第1A族に属するアルカリ金属、nは正数、nは0または正数) で示され、通常水溶液の形でとつており、これに亜鉛末を混和すると樹状状高分子体を形成する。例え

- 3 -

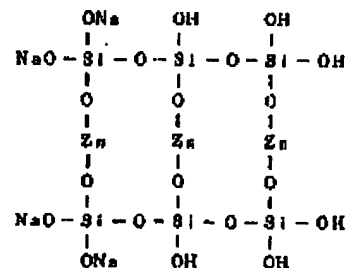
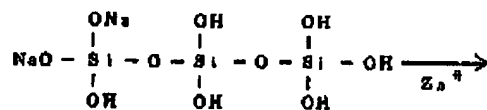


このように形成された塗膜は、完全無機質バインダーであるため、表面張力が大きく、「ぬれ」が十分に行われないため、鋼材の除錆、脱脂等の表面処理が十分に行われない場合、付着性が著しく低下する傾向がある。また上塗塗料との塗り重ね性においても、例えば油性塗料では、塗料中に含有する脂肪酸による亜鉛石<sup>びん</sup>の生成によつて付着障害を生じ易く、また塩化ゴム系塗料では浸水部にフクレを発生するなど、各種の本質的欠陥があるため汎用シロッププライマーとして使用することができなかつた。

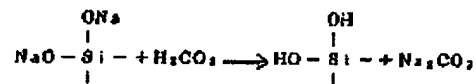
本発明者等は、バインダーに有機的性質を付与することによりその改良を計る目的で、アルカリ硫酸塩水溶液にアクリルエマルションの知基合成樹脂エマルションを加えたものを展色剤としてジシランクワプライマーを試作したところ、上塗塗料との塗り重ね性が、バインダー中のアクリル樹脂が部分溶解または再溶解することにより著しく改良される外、更に粘弾性の増加により亜鉛の

- 5 -

ば、ナトリウムシリケートでは以下の如くとなり、



溶液中の  $N_2$  は空気中の炭酸ガスおよび水分により次のように反応して白色生成物を形成し除去される。



また過剰の亜鉛も空気中の炭酸ガスおよび水分と次のように反応して不溶性の炭酸亜鉛を形成する。

- 4 -

可塑性が向上し、塗膜作業性も良好となることを見出した。

合成樹脂エマルションを配合して最も懸念される点は溶解性の低下である。通常のジシランクワプライマー塗膜鋼板を腐蝕すると、ブローホール(内向性気孔)やピット(外向性気孔)が発生しやすい。この原因はバインダー(例えばエポキシ樹脂など)が熱分解されて炭素ガスや水素ガスを発生するためであり、さらに多量の亜鉛末の存在は、鋼材への水素ガスの浸透を助長し耐蝕性が悪化する。

本発明においては、この点から合成樹脂エマルションが、耐蝕性との関係において、アルカリ硫酸塩に対してどの程度まで添加し得るかを、アルカリ硫酸塩水溶液に加える合成樹脂エマルションの割合を種々変えた展色剤により、ジシランクワプライマーを試作し検討した。

結果を表1に示す。

- 6 -

表1 アクリルエマルジョン添加量と腐蝕性

No.	配合割合(固形分重量)		プロセ-ル含有率 (個/500mm <sup>2</sup> P-F)	ビ-ド発生数 (個/500mm <sup>2</sup> P-F)
	アルカリ性酸塩水溶液	アクリルエマルジョン		
1	100	0	4	0
2	100	5	0	0
3	100	10	5	0
4	100	20	7	0
5	100	30	12	0
6	100	40	18	0
7	100	50	16	0
8	100	60	23	3
9	100	70	40	3
10	100	80	40	4
11	100	90	68	6
12	100	100	76	6

(注) アルカリ性酸塩水溶液はリチウムシリケート1号(商品名、デュポン社製)を使用。  
アクリルエマルジョンはプライマールMV-1(商品名、ローランド・ハース社製)を使用。

- 7 -

シンクリフチプライマー塗布層では11日に過ぎないが、アクリルエマルジョン含有アルカリ性酸塩のシンクリフチプライマーではいずれも長く、特にNo.7～No.12では120日を経過しても防食電位を失わないことが明らかとなった。

以上から本発明における合成樹脂エマルジョンの配合割合を、固形分比でアルカリ性酸塩に対して0.01～0.5と定めた。

すなわち、本発明のシンクリフチプライマーは一般式、 $M_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$  (1)

ただし、Mは元素周期律表第1A族に属するアルカリ金属、mは正数、nは0または正数を示す。

で示されるアルカリ性酸塩の水溶液と合成樹脂エマルジョンを、固形分比1:0.01～0.5の割合で配合した着色剤に亜鉛末を配合した水系顔料質シンクリフチプライマーである。

本発明で用いるアルカリ性酸塩の水溶液は、上記(1)式で示される、たとえばナトリウムシリケート、カリウムシリケート、リチウムシリケートな

- 8 -

用。亜鉛末含有量は8重量% (乾燥塗膜中)、塗膜厚は20μ。

鋼材はSM-50、100×500×12<sup>mm</sup>使用。

溶接棒はJIS D5016を使用。

溶接方法はグラビティ溶接法による水平円筒溶接。

溶接比(ビ-ド長/溶接した面積)は1.3。

表1の結果からわかるように、アルカリ性酸塩水溶液に対してアクリルエマルジョンは固形分比で50%程度までは腐蝕性が優れ、これ以上になると徐々に低下し特にビ-ドを生ずることが判明した。

これらの試料についてさらに防食性との関係をポテンシオスタット(定電位装置)により防食電位を測定して検討した。その結果を図1に示す。

〔注 防食性試験は試験片を常態にて人工海水に浸漬する。〕

図1の結果から明らかな如く、防食性が維持されている防食電位(-800mV)を、失うに至るまでの期間は、比較例として用いたエポキシジ

- 8 -

どの水溶液である。

本発明で用いる合成樹脂エマルジョンは、アクリル、アクリルースチレン、スチレン-ブタジエン、アルキド、エポキシ、エポキシエステル等の樹脂のエマルジョンである。

本発明で用いる顔料は、亜鉛末の外、リン酸(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、ルチルフラワー(酸化チタン系顔料)、酸化クロム、ジクロクロメート、リン酸アルミニウム、酸化鉄、マイカ、タルク等である。

本発明は、アルカリ性酸塩を主とする成分に、亜鉛末以外の顔料を分散した合成樹脂エマルジョン成分を加えて調製した着色剤に、亜鉛末を加えて製造する。

以下本発明を実施例により具体的に説明する。例中の部、%は重量部、重量%を示す。

A. ショッププライマーとしての実施例および

比較例

実施例1～6

表2に示したベース配合の各成分イ、ロ、ハを、同表に示す組成割合で配合して、実施例1～6の

- 10 -

本発明の水系無機質ジソクリフチプライマーを得た。

ここにおいて、成分ロは、水過水に重クロム酸カリウムを溶解した水溶液をアルカリ性硫酸水溶液に加え均一化することによつて得られ、成分ハは、合成樹脂エマルジョンに顔料を分散し、さらに親イオン水を加えることによつて得られる。

これら各成分の配合手順は、まず成分ロに成分ハを混練しながら加えて均一とし、ついで成分イを加えて均一とする。このようにして得られた塗料を粘度10秒（フォードカップNo.4/20℃）となる如く水で希釈した後、乾燥膜厚20μmとなる如くスプレー塗布した。続いて7日間の室温放置を行つて乾燥した。放置乾燥後の塗膜性能を表4に、塗膜作業性を表5に示す。

#### 比較例1～3

表3に示したベース配合の各成分イ、ロ、ハを用いて、実施例1～6に準じて比較例1～3のジソクリフチプライマーを得た。

このようにして得られた塗料を、比較例1、3に

おいては溶剤により、また比較例2においては水により希釈して、実施例1～6と同様に粘度10秒（フォードカップNo.4/20℃）となる如くし、実施例1～6と同様に塗布し放置乾燥した。その塗膜性能を表4に、塗膜作業性を表5に示す。

-11-

-12-

表 2 例

成分	品 名	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
イ ロ ハ 配 合	重 鉻 酸	100	100	100	100	100	100
	リチウムシリケート (注1)	98.95	98.95		98.95	98.95	
	カリウムシリケート (注2)			98.95			98.95
	重クロム酸カリウム	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	水 過 水	1	1	1	1	1	1
	アクリルエマルジョン (注3)	50	50				
	アクリルエマルジョン (注4)					50	
	エポキシエマルジョン (注5)			50			
	アクリル-スチレンエマルジョン (注6)				45		
	エポキシエマルジョン (注7)						40
	酸化クロム	40		15			35
	リン 酸		40	20			
	モ イ カ			10	10	15	
	メチルフラワ-				40		
	ベン ン					30	
	タ ル ク						15
	親イオン水	10	10	5	5	15	10
組成割合 (成分イ/成分ロ/成分ハ)		50/95/15	50/95/15	50/45/5	50/45/5	50/90/10	40/95/5

注1 水溶液状、リチウムシリケート40（商品名、デコロン社製）

注2 水溶液状、オーカシール（商品名、東京応化社製）

注3 プライマールMVL（商品名、ローム・アンド・ハース社製）

注4 UCAR ラファクトPX-3000（商品名、ユニオン・カーバイド社製）

注5 エピコート1001（商品名、ノエル社製）45%を含有する試作エマルジョン

注6 エピコート1001（商品名、ノエル社製）45%を含有する試作エマルジョン

注7 CBB-5（商品名、ビー・ワイ・オー・インターナショナル社製）

注8 フスロキスH8-2101（商品名、フッカー・ケイカル社製）

-13-

-478-

成分	品 名	比較例1	比較例2	比較例3
ベ ー ス 配 合	イ 重 鉛 末	100	100	100
	エビコート1001	22		
	リチウムリケート(注9)		28.05	
	エチルリケート(注9)			37
	サシレン	15		
	トルエン	27		
	ノチルエチルケトン	20		
	インプロピルアルコール			28
	エチルセロソルブ			18
	シ リ カ	2		
	マ イ カ			2
	酸化クロム			4
	重クロム酸カリウム		0.05	
	1%塩酸溶液			45
	沈着防止剤			2.5
	水 通 水		1	
	ポリアミド樹脂(注10)	55		
	トルエン	15		
	キシレン	11		
	メチルイソブチルケトン	10		
	ローブチノール	11		
組成割合(成分イ/成分ロ/成分ハ)		50/15/11	75/25/0	68/21/0

注1 は表2の場合と同じ

注9 エチルリケート40(商品名, 日本コールコート製)。

注10 トーマイド215(商品名, 富士化成樹脂製)。

-14-

表 4

性 能	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
ソルトスプレー試験(600時間) (注11)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎
国外曝露試験 (1年)(注11)	工場地帯	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
	海 岸 帯	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
上塗塗料の 塗り重ね性 (ロベン目試験) (注12)	塩化ゴム系	○	◎	○	◎	◎	○	△	△
	油 性 系	○	◎	○	◎	◎	△	×	×
	エポキシ系	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	アールエポキシ系	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	ポリウレタン系	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐 磨 性 (注13)	WBS 1級	WBS 1級	WBS 1級	WBS 1級	WBS 1級	WBS 1級	WBS 2級	WBS 2級	WBS 1級
溶 剤 性 (注14)	ビッド発生個数	0	0	0	0	0	0	3	2
	ブローホール(X線検査)	JIS 1級	JIS 1級	JIS 1級	JIS 1級	JIS 1級	JIS 3級	JIS 2級	JIS 3級
鋼板との付着性 (注15)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好
可溶性(耐衝撃性) (注16)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良

注11 ソルトスプレー試験および国外曝露試験評価基準, 発錆面積0, 1%未満, 1~5% = ◎, ○, △とする。

注12 上塗塗料の塗り重ね性 評価基準, ロベン目試験残存塗膜 100/100 95/100~99/100, 85/100~94/100, 82/100~84/100 = ◎, ○, △, ×とする。

注13 磨耗性試験, 鋼材 500×1000×10mm<sup>3</sup>, ガス圧 圧入5kg/cm<sup>2</sup>/フキテレン0.5kg/cm<sup>2</sup>で行う。

注14 表1溶剤性と同一条件で行う。

注15 ロベン目試験で割傷なし: 良好, 割傷あり: 不良とする。

注16 デュガン式衝撃試験(500g, 1/4, 50cm)で割傷, ヒビ割れなし: 良好, あり: 不良とする。

-15-

表 3

試験項目	実 施 例						比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
テールの有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
パターンの安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好
ノズルの詰まり	無	無	無	無	無	無	有	有	無
塗膜の乾燥	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好

表4の塗膜性能については、実施例は実施例1、2が塩化ゴム系、油性系の上塗塗料の塗り重ね性がやや悪い外は、試験項目のすべてが良好であるのに対し、比較例においては、有機系の従来のタイプである比較例1はソルトスプレー試験、屋外曝露試験が悪く、塩化ゴム系、油性系の塗り重ね性も不良で、耐水性、耐油性は最も不良であつた。無機系の従来のタイプである比較例2はソルトスプレー試験、屋外曝露試験は実施例と同等であるが、塩化ゴム系、油性系の塗り重ね性が最も不良で、耐水性、耐油性も不良であり、可塑性が不良であるため鋼板との付着性も悪かつた。無機系である

-14-

比較例3もソルトスプレー試験、屋外曝露試験は実施例と同等であるが、塗り重ね性、耐水性、耐油性、可塑性が不良であつた。

表5の塗膜性能についても、実施例はテールの有無、パターンの安定性、ノズルの詰まり、塗膜の状態のいずれも良好であるが、比較例においては、比較例1、2は良好な塗膜性能を示すものの、比較例2はテールは無いがパターンの安定性が悪く、ノズルが詰まり、塗膜の状態も不良であつた。

B、プライマーとしての実施例および比較例  
実施例7～9

表6に示したベース配合及び組成割合で、実施例1～6と同様に製造した塗料を、粘度1.5秒（フォードカップNo.4/20℃）となる細く水で希釈した後、乾燥膜厚7.5μとなるようにスプレー塗布し、続いて7日間の室温放置を行つて乾燥した。

乾燥乾燥後の塗膜性能を表7に示す。

-15-

表 4 (例)

成分	品 名	実施例1	実施例2	実施例3
ベ ロ ス 配 合	イ 亜 鉛 末	100	100	100
	リタウンスリケート (注1)	98.95		98.95
	カリウムシリケート (注2)		98.95	
	重クロム酸カリウム	0.05	0.05	0.05
	水 通 水	1	1	1
	アクリルエマルジョン (注3)	50		
	エポキシエマルジョン (注5)		40	
	アクリルステレン エマルジョン (注4)			50
	タ ル ク	20	20	
	マ イ カ			20
組 成 割 合 (成分イ/成分ロ/成分ハ)	炭 化 ク ロ ム	10		20
	リ ン 酸		20	
	脱 イ オ ン 水	10	10	10
		60/30/10	60/30/10	60/30/10

注1、注2、注3、注4、注5は表2の場合と同じ。

-16-

## 比較例4

次のベース配合によつてジシタリフチプライマーを得た。

成分イ	亜 鉛 末	100%
成分ロ	エチルシリケート (表2の注3と同じ)	40%
	1%塩酸溶液	5%
	マ イ カ	10%
	炭化クロム	4%
	防腐防止剤	2%
	イソプロピルアルコール	22%
	エチルセロソルブ	10%

均一に分散混合した成分ロ60部に成分イ21部を加えて混合し製造した塗料を、粘度1.5秒（フォードカップNo.4/20℃）となる細く希釈した後、乾燥膜厚7.5μとなるようにスプレー塗布し、続いて7日間の室温放置を行つて乾燥した。乾燥乾燥後の塗膜性能を表7に示す。

## 比較例5

比較例1で製造した塗料を、比較例4と同様に希釈してスプレー塗布し乾燥した。乾燥後の塗膜

-19-

性能を表7に示す。

#### 比較例5

比較例2で製造した塗料を、希釈に水を用いる以外は比較例4と同様に、希釈しスプレー塗布し乾燥した。乾燥後の塗膜性能を表7に示す。

性 能		実 施 例			比 較 例		
		1	2	3	4	5	6
ソルトスプレー試験 (注11) (1200時間)		◎	◎	◎	◎	○	◎
屋外曝露試験 (2年) (注12)	工場地帯	◎	◎	◎	◎	○	◎
	海岸	◎	◎	◎	◎	◎	◎
鋼板との付着性 (注15)		良好	良好	良好	良好	良好	不良
可 操 性	耐衝撃性 (注16)	良好	良好	良好	不良	良好	不良
	耐屈曲性 (注17)	良好	良好	良好	不良	良好	不良
耐熱性 (400℃) (注18)		良好	良好	良好	良好	不良	良好

注11、注15、注16は表4の場合と同じ。

注17、折り曲げ試験(6mm)で割害なし：良好、異常あり：不良とする。

注18、100℃加熱炉中で異常なし：良好、異常あり：不良とする。

実施例はソルトスプレー試験、屋外曝露試験、

鋼板との付着性、可塑性、耐熱性のすべてが良好であるが、比較例においては、有機シリケートを使用する無機系の比較例4は可塑性が不良であり、有機系の従来タイプである比較例5はソルトスプレー試験、屋外曝露試験がやや悪いほか耐熱性が不良であり、無機系の従来タイプである比較例6は鋼板との付着性、可塑性が不良であった。

以上から明らかのように、本発明の水素無機質シンタリツアプライマーは汎用プライマーとして防食性、溶接性、磨削性、耐熱性に優れ、可塑性があり付着性が良好で塗り重ね性も良く、作業性に優れたものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1は防食電位の経時変化を示すグラフである。図中の番号は表1中の試験番号の試験板を示し、比較例はエポキシシンタリツアプライマー試験板を示す。

特許出願人

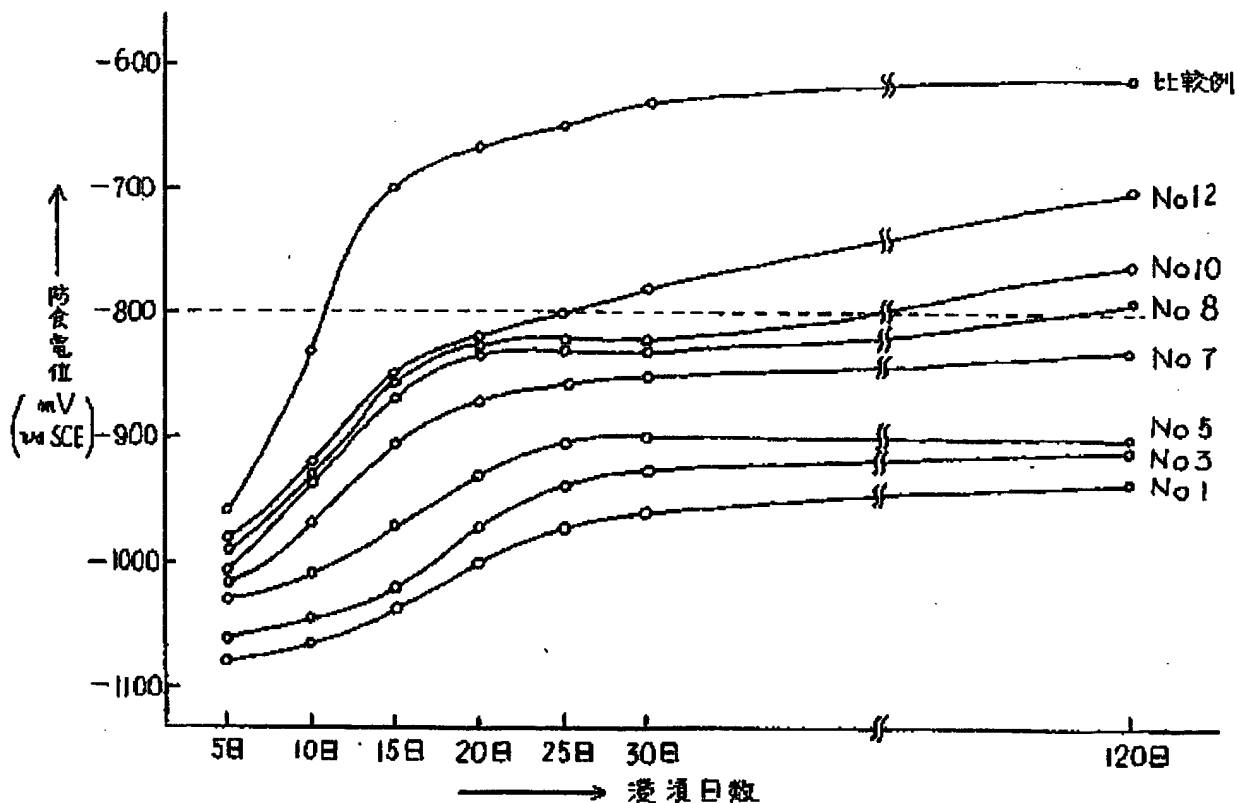
日本鋼管株式会社

日本鋼管株式会社

-20-

-21-

図 1



特 許 補 正 書 (自 発)

昭和54年5月5日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願第13330号

2. 発明の名称

本系無機質シンクリフチプライマー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(434) 日本油脂株式会社

代表者 小川 照 次

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第14頁下から第15行の「注9 エテルシリケート40(商品名、日本コールコート製)。」を「注9 エテルシリケート40(商品名、日本コールコート社製)。」と補正する。

(2) 明細書第18頁 表6 第1項の「実施例1、実施例2、実施例3」を「実施例7、実施例8、実施例9」と補正する。

(3) 明細書第19頁表17行の「成分ロ 6.9 部に成分イ3.1部」を「成分ロ3.1部に成分イ5.9部」と補正する。





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**